

Isolierung und Identifizierung von v-Tetrazinderivaten aus dem Zerfall von Nitrosamin-Anionen^[**]

Von Dieter Seebach, Dieter Enders, Bernd Renger und Werner Brügel^[*]

Herrn Professor F. Kröhnke zum 70. Geburtstag gewidmet

Es gibt bisher keine Verbindungen mit bewiesener v-Tetrazinstruktur^[1], in der vier benachbarte Stickstoffatome in einem aromatischen (1), teilweise [z.B. (2)] oder voll hydrierten Sechsring eingebaut sind; Tetrahydroderivate (2) sind für einen Vergleich mit den wohl bekannten offenkettigen, trans-konfigurierten 2-Tetrazinen (3) als mögliche inverse Dienophile und als Vorläufer für die Darstellung von Diazetidinen (4) besonders interessant.

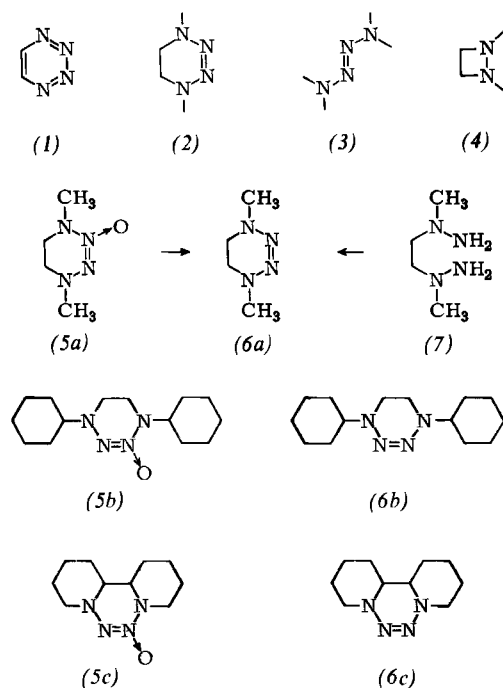
Wir fanden jetzt, daß die N-Oxide (5a), (5b) und (5c) als Zerfallsprodukte metallierter Nitrosamine^[2] (Dimethylnitrosamin, Methylcyclohexylnitrosamin bzw. N-Ni-

kulargewichte innerhalb von 5% genau) beruht auf spektroskopischen Untersuchungen: Im Massenspektrum zeigen (5a)–(5c) eine (M–O)-, (6a)–(6c) eine (M–N₂)-Massenlinie. Im NMR-Spektrum (CDCl₃) wird z.B. die C_s-Symmetrie von (5a) durch zwei CH₃-Singulets (δ=2.92 und 3.08 ppm) und ein AA'BB'-Multipllett (3.3 ppm) für die CH₂-Gruppen offenbar, während (6a) ein 6H- (3.05 ppm) und ein 4H-Singulett (3.12 ppm) aufweist. Die Azoxyverbindungen (5a)–(5c) absorbieren im UV-Spektrum (CH₃OH) bei λ_{max}=288 bis 294 nm (log ε≈4.08), die Tetrahydro-v-tetrazine (6a)–(6c) haben wie 2-Tetrazene (3) zwei Maxima [270–280 (log ε≈3.7) und 220–225 nm (log ε≈3.4)]. Die IR-Spektren enthalten intensive Banden im Bereich der für Azoxy- (1480 und 1300 cm⁻¹) und Azoverbindungen (1450 cm⁻¹) charakteristischen Wellenzahlen. Im N1s-ESCA-Spektrum von (5c) ist die für Azoxy-N-Atome typische^[3] Ionisation bei 403 eV vorhanden, während das reduzierte (6c) nur eine relativ scharfe Bande bei 399 eV zeigt. Schließlich erhielten Nelsen und Fibiger^[4] (6a) kürzlich unabhängig durch Oxidation des Bis-hydrazins (7) in 4% Ausbeute; beide Proben sind identisch.

Der Bildungsweg der Oxide (5) aus den Nitrosamin-Anionen wird zur Zeit untersucht; oberhalb von –80°C zeigen die Lösungen der Lithiumderivate^[2] sehr intensive ESR-Signale, weshalb wir einen Zerfall über Radikale für sicher halten.

Eingegangen am 29. Dezember 1972 [Z 784]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht



(5a), Fp=59.5–60.0°C
(5b), Fp=83.0–84.5°C
(5c), Fp=79.5°C

(6a), Kp=85°C/10 Torr
(6b), Zers.-P. 92–94°C
(6c), Fp=67°C

troso-piperidin) in 30–45% Ausbeute isoliert und mit Trimethylphosphit quantitativ zu den sauerstofffreien Verbindungen (6a), (6b) bzw. (6c) reduziert werden können. Der Strukturbeweis für die neuen Verbindungen (C-, H- und N-Gehalte innerhalb von 0.3%, osmotrische Mole-

[1] Für viele in der älteren Literatur als v-Tetrazine angesehene Verbindungen wurde diese Struktur inzwischen widerlegt [V. P. Wystrach, Heterocycl. Compounds 8, 106 (1967)]. Wir danken Prof. Dr. S. Hünig, Prof. Dr. A. R. Katritzky und Dr. V. P. Wystrach für Hinweise.

[2] D. Seebach u. D. Enders, Angew. Chem. 84, 350, 1186, 1187 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 301, 1101, 1102 (1972).

[3] K. Siegbahn et al., Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsal. [4], 20 (1967).

[4] S. F. Nelsen u. R. Fibiger, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8497 (1972). Wir danken für die Überlassung einer Kopie des Manuskriptes vor der Veröffentlichung.

Strukturuntersuchungen an niederen Tellurhalogeniden: Modifizierte Tellur-Strukturen

Von Rüdiger Kniep, Dietrich Mootz und Albrecht Rabenau^[*]

Herrn Professor Georg Brauer zum 65. Geburtstag gewidmet

Subhalogenide des Tellurs Te₂X (X=Cl, Br, J; y≥1) sind erst in neuerer Zeit mit Sicherheit nachgewiesen worden^[1]. Im folgenden wird über erste Strukturuntersuchungen dieser Verbindungen berichtet. Sie sollen Aufschluß darüber geben, wie der im Hinblick auf das Tellur „ungesättigte“ Charakter in der Kristallstruktur zum Ausdruck kommt.

Zusätzlich zu den in ^[1] aufgeführten konnten inzwischen die Verbindungen Te₂Cl und Te₂J erhalten werden^[2]. Von allen sind für Strukturanalysen geeignete Einkristalle prä-

[*] Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. D. Enders und cand. chem. B. Renger
Institut für Organische Chemie, Fachbereich Chemie der Universität
63 Gießen, Ludwigstraße 21
Dr. W. Brügel
Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG,
67 Ludwigshafen

[**] Die Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. D. E. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium.

[*] Prof. Dr. D. Mootz, Dipl.-Chem. R. Kniep
und Prof. Dr. A. Rabenau
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
7 Stuttgart 1, Postfach 1099